

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-006948

[ST.10/C]:

[JP2002-006948]

出 願 人

Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

2002年 3月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2002-3013571

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P5792
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C01B 31/34
 B22F 9/24
 C22C 1/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市千成町 1 丁目 6 番 6 4 号 日本新金属株式会社内

【氏名】 柳沼 裕士

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市千成町 1 丁目 6 番 6 4 号 日本新金属株式会社内

【氏名】 森田 進

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076679

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100094824

【弁理士】

【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009173

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703657

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化タングステン基超硬合金製造用炭化タングステン基合金粉末

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 99.9質量%以上の純度を有する炭化タングステンが酸素および窒素を含有してなり、

上記酸素の含有量が J I S ・ H 1 4 0 2 に規定する赤外線吸収法による測定で 0.2～0.5質量%、

上記窒素の含有量が J I S ・ G 1 2 2 8 に規定する熱伝導度法による測定で 0.1～0.3質量%、

であり、六方晶結晶構造の a 軸および c 軸が、J I S ・ K 0 1 3 1 に規定する X 線回折分析による格子定数測定で、

a 軸：2.9020～2.9050 Å、

c 軸：2.8390～2.8420 Å、

を示すこと、

を特徴とする炭化タングステン基超硬合金製造用炭化タングステン基合金粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、特に炭化タングステン（以下、WCで示す）基超硬合金を粉末冶金法にて製造するに際して、原料粉末として用いた場合に、前記WC基超硬合金がすぐれた高温特性（高温硬さおよび高温強度）を具備するようになるWC基合金粉末に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、一般に、各種の切削工具や耐摩耗工具などとしてWC基超硬合金が用いられ、このWC基超硬合金を粉末冶金法にて製造するに際しては、原料粉末としてWC粉末が用いられることは良く知られるところである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

一方、近年の切削加工および成形加工などの省力化および省エネ化、さらに低コスト化に対する要求は強く、これに伴い、切削加工装置および成形加工装置の高性能化と相俟って、これらの加工は高速で行われる傾向にあるが、上記の従来 WC 基超硬合金製の切削工具や耐摩耗工具などにおいては、これを高速加工条件で用いると、加工に伴う発生熱がきわめて高く、高温環境に曝されるため、特にこれを構成する WC 基超硬合金の硬質相である WC 相の高温特性（高温硬さおよび高温強度）不足が原因で、摩耗進行が著しく促進されるようになることから、比較的短時間で使用寿命に至るのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述のような観点から、高速加工条件で用いても、すぐれた耐摩耗性を発揮する各種の WC 基超硬合金製の切削工具や耐摩耗工具などを開発すべく、特にこれの製造に原料粉末として用いられる WC 粉末に着目し、研究を行った結果、

(a) 通常、WC 基超硬合金製の切削工具や耐摩耗工具などの粉末冶金法による製造に原料粉末として用いられている従来 WC 粉末は、純度：99.9 質量% 以上の高純度を意図して製造されているため、WC 粉末における不純物である窒素および酸素の含有量は、

酸素：JIS・H1402 に規定する赤外線吸収法（以下、単に赤外線吸収法という）による測定で 0.01～0.07 質量%、

窒素：JIS・G1228 に規定する熱伝導度法（以下、単に熱伝導度法という）による測定で 0.001～0.03%、
であり、これのもつ六方晶結晶の a 軸および c 軸を、JIS・K0131 に規定する X 線回折分析による格子定数測定法（以下、単に X 線回折法という）を用いて測定すると、

a 軸：2.9052～2.9072 Å、

c 軸：2.8368～2.8388 Å、

を示すこと。

【 0 0 0 5 】

(b) 一般に、上記の従来WC粉末は、原料粉末として $W O_3$ 粉末を用い、これに還元粉末として所定量のカーボンブラックを配合し、混合した後、この混合粉末を $900 \sim 1600^{\circ}C$ に加熱し、窒素気流中で所定時間保持の条件で還元処理を行い、ついで加熱温度を $900 \sim 1600^{\circ}C$ とすると共に、前記窒素気流を水素気流に変えて所定時間保持の条件で炭化処理を行うことにより製造されること。

【 0 0 0 6 】

(c) 以下の製造工程、すなわち、99.9質量%以上の純度を有するメタタングステン酸アンモニウム（以下、AMTで示す）またはタングステン酸アンモニウム（以下、ATで示す）の水溶液に、同じく99.9質量%以上の純度を有する炭素粉末を配合し、混合して、スラリーとし、

上記スラリーを $350^{\circ}C$ 以下の温度で低温乾燥して、上記炭素粉末が上記AMTまたはATを担持してなる原料粉末を調製し、

上記原料粉末に、窒素ガスにCOガスを5～15容量%の割合で配合してなる窒素系混合ガス雰囲気中、 $900 \sim 1300^{\circ}C$ の温度に加熱の還元処理を施して還元反応生成物を形成し、

ついで、上記還元反応生成物に同じく99.9質量%以上の純度を有する炭素粉末を、前記還元反応生成物に配合し、混合し、

引き続いて、上記の炭素粉末混合の還元反応生成物に、水素ガスにCOガスを5～15容量%の割合で配合してなる水素系雰囲気中、 $1000 \sim 1300^{\circ}C$ の温度に加熱の炭化処理を施すことからなる基本工程で製造した粉末においては、上記の還元処理の窒素系混合ガス気流中および炭化処理の水素系混合ガス気流中に配合のCOガスによって、粉末中の酸素含有量および窒素含有量が上昇し、99.9質量%以上の純度を有するWCが、前記COガスの配合割合の調整で、

赤外線吸収法による測定で酸素：0.2～0.5質量%、

熱伝導度法による測定で窒素：0.1～0.3質量%、

を含有したものとなり、しかもこの場合六方晶結晶のa軸およびc軸が、X線回折法による測定で、

a 軸 : 2 . 9 0 2 0 ~ 2 . 9 0 5 0 Å、

c 軸 : 2 . 8 3 9 0 ~ 2 . 8 4 2 0 Å、

を示すこと。

【 0 0 0 7 】

(d) この結果の従来 WC 粉末に比して酸素および窒素の含有量がきわめて高く、かつ六方晶結晶構造の a 軸は相対的に短い、c 軸が長い WC 基合金粉末を原料粉末として用いて製造された WC 基超硬合金製の切削工具や耐摩耗工具などにおいては、これを構成する WC 基超硬合金の硬質相である WC 基合金相が、相対的にきわめて高い酸素を含有することによってすぐれた高温硬さを具備し、さらに同じく相対的に高い窒素含有によってすぐれた高温強度をもつようになることから、高熱発生を伴う高速加工条件でもすぐれた耐摩耗性を発揮し、長期に亘ってすぐれた性能を示すこと。

以上 (a) ~ (d) に示される研究結果を得たのである。

【 0 0 0 8 】

この発明は、上記の研究結果に基づいてなされたものであって、

99.9 質量%以上の純度を有する WC が酸素および窒素を含有してなり、

上記酸素の含有量が赤外線吸収法による測定で 0.2 ~ 0.5 質量%、

上記窒素の含有量が熱伝導度法による測定で 0.1 ~ 0.3 質量%、

であり、六方晶結晶構造の a 軸および c 軸が、X 線回折法による測定で、

a 軸 : 2 . 9 0 2 0 ~ 2 . 9 0 5 0 Å、

c 軸 : 2 . 8 3 9 0 ~ 2 . 8 4 2 0 Å、

を示す、WC 基超硬合金製造用 WC 基合金粉末に特徴を有するものである。

【 0 0 0 9 】

なお、この発明の WC 基合金粉末において、酸素含有量を 0.2 ~ 0.5 質量%と定めたのは、その含有量が 0.2 % 未満では、所望のすぐれた高温硬さを確保することができず、一方その含有量が 0.5 質量%を超えると窒素含有によってもたらされる高温強度の向上効果が急激に抑制されるようになるという、理由によるものである。

同じくこの発明の WC 基合金粉末の窒素含有量を 0.1 ~ 0.3 質量%と定め

たのは、その含有量が 0.1 質量%未満では、所望のすぐれた高温強度を確保することができず、一方その含有量が 0.3 質量%を超えると上記の酸素含有によってもたらされる高温硬さの向上効果が低下し、所望の高温硬さを確保することができなくなるという理由によるものである。

また、上記の通り粉末中の酸素含有量および窒素含有量は、粉末製造時に、還元処理の窒素系混合ガス気流中および炭化処理の水素系混合ガス気流中に配合の CO ガスの割合を調整することにより制御することができるものである。

【0010】

さらに、この発明の WC 基合金粉末においては、WC 結晶のもつ六方晶結晶構造と酸素および窒素含有量との間には、酸素および窒素含有量が多くなるほど、六方晶の a 軸は短く、c 軸は長くなる相関関係、すなわち酸素および窒素のいずれかの含有量が、酸素：0.2 質量%未満および窒素：0.1 質量%未満では、a 軸の長さは 2.9050 Å を越え、c 軸の長さは 2.8390 Å 未満となり、一方酸素および窒素のいずれかの含有量が、酸素：0.5 質量%および窒素：0.3 質量%を超えると、a 軸の長さは 2.9020 Å 未満、c 軸の長さは 2.8420 Å を越える相関関係があり、したがって上記の通り WC 基合金粉末が、

酸素：0.2～0.5 質量%、

窒素：0.1～0.3 質量%、

を含有する場合に、六方晶結晶の a 軸および c 軸が、

a 軸：2.9020～2.9050 Å、

c 軸：2.8390～2.8420 Å、

を示すようになるものである。

【0011】

【発明の実施の態様】

つぎに、この発明の WC 基合金粉末を実施例により具体的に説明する。

まず、以下いずれも質量%で、それぞれ表 1, 2 に示される純度をもった AMT および AT を用い、これに純水を加えて 20～70% の範囲内の所定の濃度をもった水溶液を調製し、これら各種濃度の AMT 水溶液および AT 水溶液に、炭素粉末として同じく表 1, 2 に示される純度および 0.15～0.25 μm の範

囲内の所定の平均粒径を有するカーボンブラックまたは同じく表 1, 2 に示される純度および 0.4 ~ 0.5 μm の範囲内の所定の平均粒径を有する活性炭をそれぞれ表 1, 2 に示される割合（括弧内の数字は W に対する原子比を示す）で加え、攪拌機にて 1 時間混合してスラリーとし、これらスラリーのうち 20 ~ 45 % 水溶液の場合はスプレードライヤー（加熱設定温度：300℃）にて噴霧加熱を行ない、またこれ以外の 50 ~ 70 % 水溶液の場合は温風加熱機（加熱設定温度：150℃）にて低温加熱して、前記 AMT または AT が前記炭素粉末によって担持された原料粉末を調製した。

【0012】

ついで、上記原料粉末を、固定床炉（この場合横型回転炉を用いても同じ条件でよい）にて、窒素ガスに CO ガスを全体に占める割合で 5 ~ 15 容量 % の範囲内の所定の割合配合してなる窒素系混合ガス雰囲気中、900 ~ 1300℃ の範囲内の所定の温度に 1 時間保持の条件で加熱還元処理した。

【0013】

引き続いて、上記の還元反応生成物に、炭素粉末として、それぞれ上記の原料粉末の調製に用いたと同じ純度および平均粒径を有するカーボンブラックおよび活性炭をそれぞれ表 1, 2 に示される割合（上記還元反応生成物中の W 成分を実質的に組成式で WC に炭化する割合であり、かつ上記還元反応生成物との含量に占める割合を示す）配合し、攪拌機にて混合した後、同じく固定床炉（横型回転炉を用いてもよい）にて、水素ガスに CO ガスを全体に占める割合で 5 ~ 15 容量 % の範囲内の所定の割合配合してなる水素系混合ガス雰囲気中、1000 ~ 1300℃ の範囲内の所定の温度に 1 時間保持の条件で加熱炭化处理することにより本発明 WC 基合金粉末 1 ~ 15 をそれぞれ製造した。

【0014】

この結果得られた本発明 WC 基合金粉末 1 ~ 15 は、表 3 に示される通りの酸素含有量（赤外線吸収法による測定）および窒素含有量（熱伝導度法による測定）、さらに六方晶結晶の a 軸および c 軸（X 線回折法による測定）を示し、かつ前記酸素および窒素の含有量を除いた WC 含有量と不可避不純物から算出した WC 純度はいずれも 99.9 質量 % 以上を示し、さらにいずれも 0.5 μm 以下の

平均粒径（走査型電子顕微鏡を用いて測定）を有するものであった。

【0015】

さらに、比較の目的で、原料粉末として、平均粒径： $0.5\mu\text{m}$ を有する WO_3 粉末、および同 $0.2\mu\text{m}$ のカーボンブラックを用意し、まずこれら原料粉末を、カーボンブラック：17%、 WO_3 粉末：残り、の割合に配合し、湿式ボールミルでアセトンを加えて3時間混合し、減圧乾燥した後、よくほぐした状態でカーボンボートに充填した後、この混合粉末を $900\sim 1600^\circ\text{C}$ に加熱し、窒素気流中で3時間保持の条件で還元処理を行い、ついで加熱温度を $900\sim 1600^\circ\text{C}$ とすると共に、前記窒素気流を水素気流に変えて3時間保持の条件で炭化処理を行い、最終的に粒度調整を行うことにより、同一条件での測定で、表4に示される窒素および酸素含有量、六方晶結晶のa軸およびc軸を示し、さらに同じく表4に示される純度および平均粒径をもった従来WC粉末1～7をそれぞれ製造した。

【0016】

つぎに、上記の本発明WC基合金粉末1～15および従来WC粉末1～7のWC基超合金の特性に及ぼす影響を調査する目的で、原料粉末として、前記本発明WC基合金粉末1～15および従来WC粉末1～7のそれぞれに、平均粒径： $1.35\mu\text{m}$ のCo粉末を全体に占める割合で5質量%配合し、ボールミルで72時間湿式混合し、乾燥した後、 98MPa の圧力で $10.8\text{mm}\times 6\text{mm}\times 30\text{mm}$ の寸法をもった圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を 13.3Pa の真空中、 1480°C に1時間保持の条件で真空焼結し、さらに 90MPa のAr雰囲気中、 1460°C に1時間保持の条件でHIP処理することにより試験片をそれぞれ製造し、これら試験片を用い、高温硬さおよび高温強度を評価する目的で、 800°C でのビッカース硬さ（高温硬さ）および同温度での抗折力（高温強度）を測定した。これらの測定結果を表3、4に示した。

【0017】

【表1】

種 別	スラリー配合割合(質量%)						還元反応生成物への炭素粉末の配合割合(質量%)
	炭素粉末		AMT		AT		
	種別※	純度(質量%)	水溶液濃度	純度(質量%)	水溶液濃度	純度(質量%)	
本 発 明 W C 基 合 金 粉 末	1	Cb:16.04%(3.9)	99.913	35%:残	99.915	—	Cb:0.09
	2	Cb:14.64%(3.5)	99.955	35%:残	99.952	—	Cb:0.23
	3	Cb:13.92%(3.3)	99.972	35%:残	99.977	—	Cb:0.42
	4	Ck:13.52%(3.7)	99.915	—	—	45%:残	Ck:0.14
	5	Ck:12.89%(3.5)	99.954	—	—	45%:残	Ck:0.21
	6	Ck:11.91%(3.2)	99.975	—	—	45%:残	Ck:0.37

(※表中、Cbはカーボンブラック、Ckは活性炭を示す。また括弧内の数字はWに対するCの原子比を示す)

【0018】

【表 2】

種 別	スラリー配合割合 (質量%)						還元反応生成物への炭素粉末の配合割合 (質量%)
	炭素粉末		AMT		AT		
			水溶液濃度	純度 (質量%)	水溶液濃度	純度 (質量%)	
	種別※	純度 (質量%)	水溶液濃度	純度 (質量%)	水溶液濃度	純度 (質量%)	
本 発 明 W C 基 合 金 粉 末	7	Cb:16.38% (4.0)	99.993	20%:残	99.995	—	Cb:0.05
	8	Cb:13.92% (3.3)	99.993	35%:残	99.995	—	Cb:0.17
	9	Cb:14.99% (3.6)	99.993	50%:残	99.995	—	Cb:0.28
	10	Cb:13.55% (3.2)	99.993	60%:残	99.995	—	Cb:0.43
	11	Cb:12.81% (3.0)	99.993	70%:残	99.995	—	Cb:0.48
	12	Ck:11.91% (3.2)	99.997	—	—	30%:残	Ck:0.11
	13	Ck:11.91% (3.2)	99.997	—	—	45%:残	Ck:0.26
	14	Ck:12.89% (3.5)	99.997	—	—	55%:残	Ck:0.32
	15	Ck:12.24% (3.3)	99.997	—	—	65%:残	Ck:0.36

(※表中、Cbはカーボンブラック、Ckは活性炭を示す。また括弧内の数字はWに対するCの原子比を示す)

【0019】

【表3】

種 別	酸素 含有量 (質量%)	窒素 含有量 (質量%)	結晶格子常数(Å)		WC 含有量 (質量%)	WC 純度 (質量%)	平均 粒径 (μm)	WC基超硬合金	
			a軸	c軸				高温硬さ (Hv)	高温抗折力 (GPa)
1	0.499	0.298	2.9021	2.8419	99.984	99.913	0.30	1492	3.54
2	0.203	0.103	2.9048	2.8392	99.972	99.954	0.47	1462	3.84
3	0.205	0.114	2.9045	2.8396	99.986	99.977	0.46	1467	3.56
4	0.411	0.233	2.9030	2.8410	99.966	99.914	0.38	1479	3.60
5	0.212	0.121	2.9042	2.8391	99.987	99.955	0.44	1467	3.88
6	0.488	0.290	2.9030	2.8418	99.994	99.972	0.33	1485	3.71
7	0.224	0.125	2.9044	2.8394	99.998	99.996	0.49	1479	3.70
8	0.303	0.203	2.9040	2.8402	99.998	99.994	0.43	1480	3.74
9	0.487	0.286	2.9022	2.8417	99.999	99.995	0.34	1474	3.98
10	0.221	0.166	2.9039	2.8406	99.997	99.995	0.40	1482	3.90
11	0.254	0.174	2.9041	2.8398	99.998	99.994	0.42	1461	3.63
12	0.493	0.292	2.9025	2.8415	99.998	99.995	0.31	1499	3.86
13	0.237	0.180	2.9044	2.8401	99.998	99.997	0.39	1490	3.89
14	0.225	0.133	2.9046	2.8395	99.997	99.995	0.46	1469	3.84
15	0.389	0.223	2.9029	2.8412	99.996	99.993	0.37	1491	3.62

本発明WC基合金粉末

【0020】

【表 4】

種 別	酸素 含有量 (質量%)	窒素 含有量 (質量%)	結晶格子常数(Å)		純度 (質量%)	平均 粒径 (μm)	WC基超硬合金	
			a軸	c軸			高温硬さ (Hv)	高温抗折力 (GPa)
1	0.012	0.003	2.9072	2.8388	99.788	0.35	1387	3.18
2	0.021	0.011	2.9066	2.8376	99.754	0.40	1372	3.39
3	0.030	0.015	2.9059	2.8388	99.589	0.47	1365	3.32
4	0.039	0.021	2.9067	2.8382	99.643	0.42	1375	3.11
5	0.052	0.025	2.9063	2.8380	99.712	0.43	1372	3.06
6	0.058	0.026	2.9066	2.8386	99.655	0.42	1360	3.30
7	0.069	0.028	2.9052	2.8368	99.660	0.38	1391	3.38

従来 WC 粉末

【0021】

【発明の効果】

表 1～4 に示される結果から、本発明 WC 基合金粉末 1～15 を用いて製造した WC 基超硬合金試験片は、いずれもこれの硬質相である WC 基合金相の酸素

および窒素含有量が相対的に高いことから、すぐれた高温硬さと高温強度を具備するようになるのに対して、従来WC粉末1～7を用いて製造したWC基超硬合金試験片は、前記硬質相であるWC相が酸素および窒素を実質的に含有しないために、高温硬さおよび高温強度とも相対的に低い値しか示さないことが明らかである。

上述のように、この発明のWC基合金粉末は、すぐれた高温硬さと高温強度を具備するWC基超硬合金の製造を可能とし、したがって製造されたWC基超硬合金製の切削工具や耐摩耗工具は、切削加工や成形加工などの省力化および省エネ化、さらに低コスト化に十分満足に対応できるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 すぐれた高温特性を有する炭化タングステン基超硬合金の製造を可能とする炭化タングステン基合金粉末を提供する。

【解決手段】 炭化タングステン基合金粉末が、99.9質量%以上の純度を有する炭化タングステンが酸素および窒素を含有してなり、前記酸素の含有量がJIS・H1402に規定する赤外線吸収法による測定で0.2~0.5質量%、前記窒素の含有量がJIS・G1228に規定する熱伝導度法による測定で0.1~0.3質量%、であり、六方晶結晶構造のa軸およびc軸が、JIS・K0131に規定するX線回折分析による格子定数測定で、a軸：2.9020~2.9050Å、c軸：2.8390~2.8420Å、を示すこと。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 0 0 6 9 4 8
受付番号	5 0 2 0 0 0 4 3 8 8 9
書類名	特許願
担当官	宇留間 久雄 7 2 7 7
作成日	平成 1 4 年 1 月 1 7 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 1月16日
【特許出願人】	
【識別番号】	000006264
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
【氏名又は名称】	三菱マテリアル株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100076679
【住所又は居所】	東京都千代田区神田錦町一丁目23番地 宗保第 二ビル5階 富田特許事務所
【氏名又は名称】	富田 和夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100094824
【住所又は居所】	東京都千代田区神田錦町一丁目23番地 宗保第 二ビル5階 富田特許事務所
【氏名又は名称】	鴨井 久太郎

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名 三菱マテリアル株式会社